

10/030124
531 Rec'd PCT/JP 24 JAN 2002

P21917

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : K. HIRAO et al.

Appl No. : Not Yet Assigned

PCT Branch

I.A. Filed : June 19, 2000

PCT/JP00/04003

For :METHOD OF PURIFYING ORGANIC PHOSPORIC ESTER

CLAIM OF PRIORITY


Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

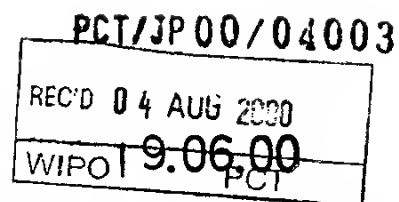
Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 11(1999)-231704, filed August 18, 1999. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
K. HIRAO et al.


Bruce H. Bernstein Reg. No. 29,027 33,329

January 24, 2002
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月18日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第231704号

出 願 人
Applicant(s):

大八化学工業株式会社

ESU

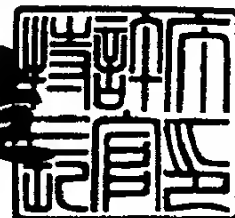
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057469

【書類名】 特許願

【整理番号】 PDC-8948

【提出日】 平成11年 8月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 9/09
C08G 79/04
C08K 5/521
C08K 9/04
C07D 7/00
C09K 21/12

【発明の名称】 有機リン酸エステルの精製方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町希望が丘 2 - 1 0 - 4

【氏名】 平尾 清春

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県芦屋市緑町 9 - 1 7

【氏名】 小田 将吾

【特許出願人】

【識別番号】 000149561

【氏名又は名称】 大八化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716847

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機リン酸エステルの精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粗製の有機リン酸エステルをエポキシ化合物で処理し、処理した有機リン酸エステルを弱アルカリ性水溶液で処理することにより精製されたリン酸エステルを得ることを特徴とする有機リン酸エステルの精製方法。

【請求項 2】 弱アルカリ性水溶液がアルカリ金属炭酸塩の水溶液である請求項 1 に記載の精製方法。

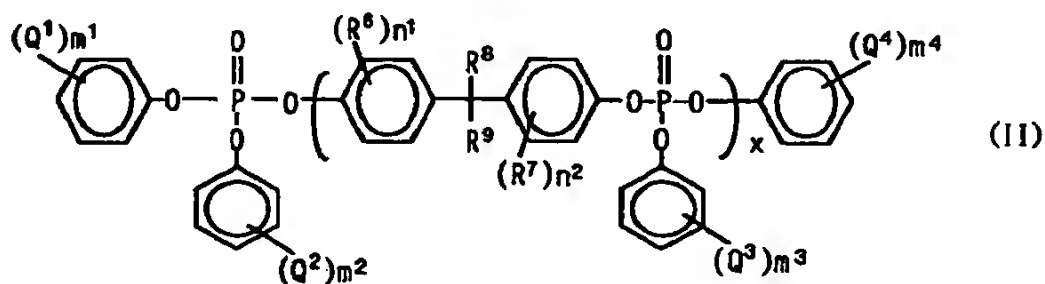
【請求項 3】 弱アルカリ性水溶液のアルカリ化合物の使用量が、エポキシ化合物で処理する前の粗製の有機リン酸エステルの酸価に対して 0.1～50 モル当量である請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 4】 エポキシ化合物がプロピレンオキシドまたはブチレンオキシドである請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の精製方法。

【請求項 5】 エポキシ化合物で処理した有機リン酸エステルを、弱アルカリ性水溶液で処理する前に水または酸性水溶液で処理する請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の精製方法。

【請求項 6】 有機リン酸エステルが、一般式 (II) :

【化 1】



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は同一または異なって炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 はメチル基を示し、 m^1 、 m^2 、 m^3 および m^4 は同一または異なって 1～3 の整数を示し、 n^1 および n^2 は同一または異なって 0～2 の整数を示し、 x は 0～5 の整数を示す)

で表される化合物である請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合成樹脂の可塑剤または難燃剤として有用な有機リン酸エステルの精製方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、低酸価で、かつ耐熱性、貯蔵安定性および耐加水分解性に優れた有機リン酸エステルを安定的に得るための精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機リン酸エステルは、オキシ塩化リンとアルコール類またはフェノール類とを脱塩酸反応させる方法などにより合成される。しかし、この合成方法ではエステル化を完結させることが困難であるために、合成された有機リン酸エステルは、通常、原料由来のリン酸や塩化物などに起因するいくらかの酸価を示す。

【0003】

酸価を示す物質は有機リン酸エステルの耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性などの物性に悪影響を及ぼすので、酸価を示す物質を除去して有機リン酸エステルを低酸価にするために、粗製の有機リン酸エステルは精製される。精製処理としては、塩基性物質を用いた中和、例えば、水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物を用いた湿式中和または炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属化合物を用いた乾式中和と水洗とからなる精製や蒸留精製などが挙げられる。

【0004】

しかしながら、アルカリ金属水酸化物を用いて高粘度の有機リン酸エステルを湿式中和する場合には、水層と油層の分離性が悪く、その処理に時間を要するだけでなく、分離後の油層に比較的多量（例えば、数十～数百ppm）のアルカリ金属が残存するという問題がある。アルカリ金属は有機リン酸エステルの耐熱性および耐加水分解性に悪影響を及ぼすので、アルカリ金属の残存は好ましくない。

【0005】

そこで、このような高粘度の有機リン酸エステルを有機溶剤で希釈して粘度を低下させたり、塩析処理を行うことによって、水層と油層の分離性を向上させて、有機リン酸エステル中のアルカリ金属の残存量を低減させる方法が提案されている。しかし、この方法でも完全にアルカリ金属を除去できず、残存するアルカリ金属を除去するために多数回の水洗が必要となる。このようなアルカリ金属の残存の問題は、乾式中和においても同様に生ずる。

また、一部の有機リン酸エステルでは、アルカリ金属水酸化物を用いた湿式中和の際に、粗製の有機リン酸エステルを含む混合物全体が乳化し、水層と油層の分離不良が起こることもある。

【0006】

有機リン酸エステルの蒸留精製では、低分子量のものは前記のようなアルカリ金属の残存の問題なしに精製処理できるが、高分子量のものは精製処理自体が困難になるという問題がある。

【0007】

また、アルカリ金属以外にも、有機リン酸エステルの耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性などの物性に悪影響を及ぼす不純物がある。このような不純物としては、エステル化が完結していない未反応の化合物、リン酸またはアルコール類と反応触媒とが結合した化合物、および原料由来の他の微量不純物などが挙げられる。

これらの不純物を除去するには、上記の中和や蒸留などの精製処理のみでは不十分であり、分留効率の高い精留装置が必要となる。しかし、このような装置は高価であり、製品の歩留りが低下するのでコスト高になるという問題がある。

【0008】

これらの問題を解決する方法として、粗製の有機リン酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水分の存在下で熱処理し、次いで水洗した後、残留する水を除去する有機リン酸エステルの精製方法が開発された（特開平 8 - 6 7 6 8 5 号公報参照）。

【0009】

この方法は、有機リン酸エステル中の不純物をエポキシ化合物と反応させ、得

られた化合物を熱処理により加水分解して水溶性の化合物に変換し、これを水洗により除去するというものである。この方法では、エポキシ化合物との反応により得られた化合物のみを、選択的に加水分解することが重要となる。この加水分解が不十分であれば、有機リン酸エステルの酸価を下げることができず、逆に加水分解が過剰に進むと、精製されるべき有機リン酸エステル自体も加水分解される。

【0010】

したがって、上記の方法で効率よく有機リン酸エステルを精製するためには、熱処理において有機リン酸エステル自体が加水分解を受けない最適条件を設定する必要がある。このような最適条件は、有機リン酸エステルの種類や量、エポキシ化合物の種類、熱処理条件（例えば、温度、時間および水分量など）および使用する装置などを考慮して設定しなければならず、そのために煩雑な作業を要する。特に工業規模で大量の有機リン酸エステルの精製処理をしようとする場合には、処理条件の設定が困難で、充分に有機リン酸エステルの酸価を低下させることができないという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題を解決し、有機リン酸エステルの種類や量、ならびに処理条件などに影響されることなしに、低酸価で、かつ耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性に優れた有機リン酸エステル類を安定的に得るための精製方法を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、粗製の有機リン酸エステルをエポキシ化合物で処理し、処理した有機リン酸エステルを弱アルカリ性水溶液で処理することにより精製されたリン酸エステルを得ることを特徴とする有機リン酸エステルの精製方法が提供される。

【0013】

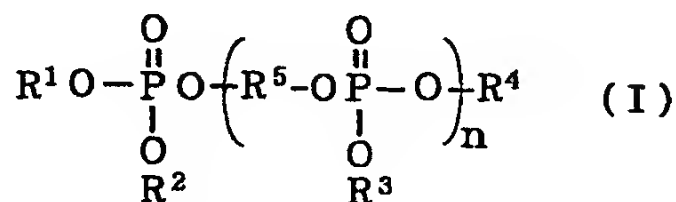
【発明の実施の形態】

本発明の方法で処理される有機リン酸エステルは、通常、樹脂の可塑剤および／または難燃剤として用いられる、当該分野で公知の化合物であるが、その合成に伴う不純物を含む限り、特に限定されない。

このような有機リン酸エステルは、一般式 (I) :

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、nは0～30の整数を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または異なって、nが0のときは脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基、nが1～30のときは芳香族炭化水素残基をそれぞれ示し、 R^5 は2価の有機基を示す)

で表わされる。

【0016】

一般式 (I) において $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で表される脂肪族炭化水素残基としては、炭素数8～18の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、2-エチルヘキシル、n-オクチル、sec-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルなどが挙げられる

【0017】

芳香族炭化水素残基としては、炭素数6～15のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル、クレジル、キシリル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ブチルフェニルおよびノニルフェニルなどが挙げられる。

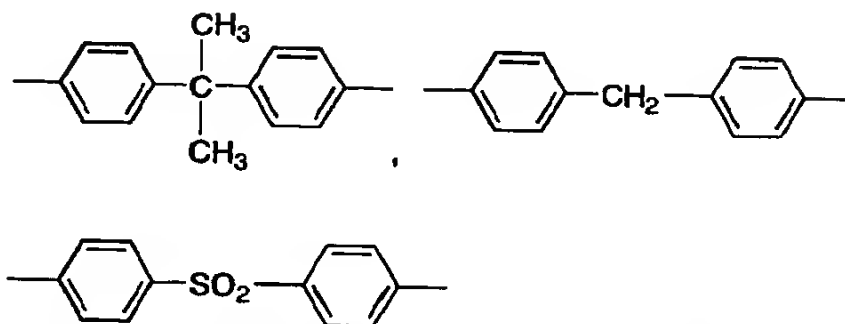
【0018】

R^5 の2価の有機基としては、アルキレン基およびアリーレン基などが挙げられる。具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレンおよびエチルエチレンなどのアルキレン基、(o-、m-またはp-)フェニレ

ンのようなアリーレン基および次の基などが挙げられる。

【0019】

【化3】



【0020】

一般式 (I) の有機リン酸エステル化合物は、単量体のみならず二量体および三量体などの多量体を含む。本発明の方法で処理される有機リン酸エステルは、これらの単独化合物だけでなく、これらの混合物であってもよい。

これらの有機リン酸エステル (I) は、芳香族炭化水素残基を有さない有機リン酸エステルと芳香族炭化水素残基を有する有機リン酸エステルに大別される。

【0021】

芳香族炭化水素残基を有さない有機リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリ-*n*-プロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリ (2-エチルヘキシル)、リン酸トリデシル、リン酸トリオクタデシル、リン酸トリス (トリブロモネオペンチル) およびリン酸トリス (トリクロロネオペンチル) などが挙げられる。

【0022】

芳香族炭化水素残基を有する有機リン酸エステルとしては、リン酸トリフェニル、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) クロロフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) ブロモフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) メチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) エチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) *n*-プロピルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) イソプロピルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) *n*-ブチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-) *sec*-ブチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m- または p-

) tert-ブチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m-またはp-) オクチルフェニル]、リン酸 [トリ (o-, m-またはp-) ノニルフェニル]、

【0023】

リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジメチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジエチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジ-n-プロピルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジイソプロピルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジ-n-ブチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジ-sec-ブチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジ-tert-ブチルフェニル]、

【0024】

リン酸トリス [(2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6-または3,4,5-) トリメチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6-または3,4,5-) トリエチルフェニル]、リン酸トリス [(2,3,6-, 2,3,4-, 2,4,6-または3,4,5-) トリピロピルフェニル] およびリン酸クレジルジフェニルなどの有機リン酸エステルの単量体、ならびに

【0025】

それらの縮合物であるアルキレンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) フェニル]、アルキレンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) メチルフェニル]、レゾルシンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) フェニル]、レゾルシンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) メチルフェニル]、レゾルシンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) エチルフェニル]、レゾルシンビス [リン酸ビス (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジメチルフェニル]、ヒドロキノンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) フェニル]、ヒドロキノンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) メチルフェニル]、ヒドロキノンビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) エチルフェニル]、ヒドロキノンビス [リン酸ビス (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または3,5-) ジメチルフェニル]、ビスフェノールAビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) フェニル]、ビスフェノールAビス [リン酸ジ (o-, m-またはp-) メチルフェニル]

、ビスフェノール A [リン酸ジ (o-, m-または p-) エチルフェニル]、ビスフェノール A ビス [リン酸ビス (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または 3,5-) ジメチルフェニル] などが挙げられる。

【0026】

本発明の方法で処理される粗製の有機リン酸エステルは、その合成に伴う不純物、例えば、反応触媒として用いたアルカリ金属化合物やルイス酸化合物、反応触媒に由来するリン酸の 1 つの結合手に金属 (反応触媒中の金属) が付加した化合物、反応触媒中の金属を介してリン酸ジエステルが結合して形成されたダイマー、原料化合物であるリン酸と反応触媒とが結合した化合物、アルコール類またはフェノール類と反応触媒とが結合した化合物、およびエステル化が完結していない未反応の化合物 (酸性有機リン酸エステル) などを含む。本発明では、これらの化合物を総称して「不純物」という。

【0027】

本発明の精製方法は、これらの不純物を効率的に除去することを目的とするものであり、処理される有機リン酸エステルは、不純物を含むという意味で「粗製の有機リン酸エステル」と称する。

【0028】

有機リン酸エステルは、当該分野で公知の方法により得られ、一般に、無触媒あるいはルイス酸触媒 (例えば、塩化アルミニウム、塩化マグネシウムまたは四塩化チタンなど) の存在下で、オキシ塩化リンを適当なアルコール類またはフェノール類と反応させることにより得られる。

【0029】

例えば、芳香族ビスホスフェートは、ルイス酸触媒の存在下でオキシ塩化リンを芳香族モノヒドロキシ化合物 (1 価のフェノール) と反応させ、得られたジアリールホスホロハリデートを、前記の触媒の存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物 (2 価のフェノール) と反応させることにより得られる (例えば、特開平 5-1079 号公報参照)。

【0030】

また、芳香族ビスホスフェートは、オキシ塩化リンを芳香族ジヒドロキシ化合

物と反応させ、次いで未反応のオキシ塩化リンを除去した後、さらに芳香族モノヒドロキシ化合物と反応させることによっても得られる（特開昭63-227632号公報参照）。

また、芳香族ビスホスフェートは、オキシ塩化リンを、芳香族モノヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物との混合物と反応させることによっても得られる。

【0031】

上記の有機リン酸エステルの製造において用いられるフェノール類としては、フェノール、（o-、m-またはp-）メチルフェノールおよび（2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-または3,5-）ジメチルフェノールなどの1価のフェノール類、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ピフェノールおよびナフトールなどの2価のフェノール類が挙げられる。

【0032】

有機リン酸エステルの製造において、反応触媒の使用量、リン酸とアルコール類またはフェノール類との使用割合、オキシ塩化リンとアルコール類またはフェノール類との使用割合、反応温度および反応時間などの反応条件は、適宜設定される。

【0033】

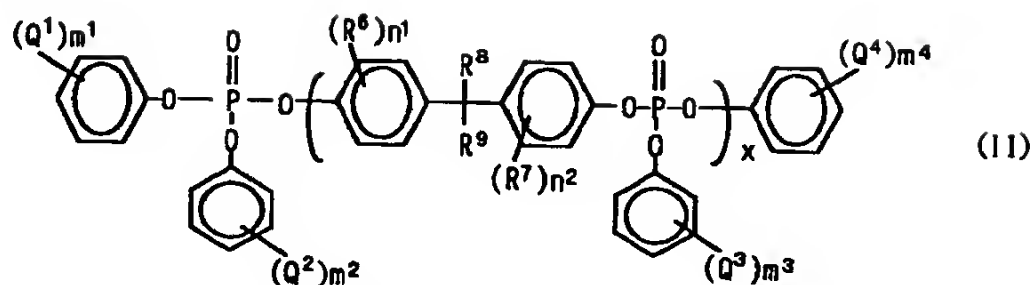
このようにして製造される有機リン酸エステルは、通常、不純物を多く含有しているが、本発明の精製方法によれば、このような粗製の有機リン酸エステルから不純物を効率的に除去することができる。

【0034】

本発明の精製方法は、一般式（I）の有機リン酸エステルの何れにも適用できるが、次の一般式（II）で表される有機リン酸エステルは、従来の精製方法では酸価を低下させることが特に困難な化合物であり、本発明の好適な実施態様である。

【0035】

【化 4】



【0036】

(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は同一または異なって炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 はメチル基を示し、 m^1 、 m^2 、 m^3 および m^4 は同一または異なって 1～3 の整数を示し、 n^1 および n^2 は同一または異なって 0～2 の整数を示し、 x は 0～5 の整数を示す)

【0037】

一般式 (II) において $Q^1 \sim Q^4$ で表される炭素数 1～6 のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチルおよび *n*-ヘキシルのような直鎖状のアルキル基、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソペンチル、*tert*-ペンチル、*neo*-ペンチルおよびメチルペンチルなどの分枝鎖状のアルキル基が挙げられる。

【0038】

一般式 (II) の有機リン酸エステルの中でも、ビスフェノール A ビス (リン酸ジフェニル)、ビスフェノール A ビス [リン酸ジ (*o*-, *m*-または *p*-) メチルフェニル]、ビスフェノール A ビス [リン酸ジ (*o*-, *m*-または *p*-) エチルフェニル] およびビスフェノール A ビス [リン酸ビス (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-または 3,5-) ジメチルフェニル] が特に好ましい適用対象である。

【0039】

処理される粗製の有機リン酸エステルには固体と液体があり、本発明の精製方法はいずれの形態にも適用できるが、取り扱いの点では液体の方が好ましい。

【0040】

有機リン酸エステルが固体の場合、あるいは液体であっても高粘度である場合

には、予めその固体または液体を溶剤に溶解させたものに本発明の方法を適用するのがよい。

その際に用いられる溶剤は、有機リン酸エステルを溶解させることができ、かつ後記のように推測されるエポキシ化合物の作用を阻害しないものであれば特に限定されない。具体的には、トルエン、キシレンおよびジクロロベンゼンなどの芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンなどの脂肪族系溶剤が挙げられる。有機リン酸エステルの合成において、上記のような溶剤を用いた場合には、その溶剤と有機リン酸エステルとを分離することなしに本発明の方法を適用することができ、溶剤を分離する場合であっても、その溶剤が有機リン酸エステル中に残存しても本発明の精製処理に支障はない。

【0041】

本発明の精製方法では、まず、粗製の有機リン酸エステルをエポキシ化合物で処理する。この処理により、粗製の有機リン酸エステル中に含まれる不純物中の酸成分がエポキシ基でマスキングされる。

【0042】

エポキシ化合物は、その骨格中に1個以上のエポキシ基を有する脂肪族化合物、芳香族化合物、脂環式化合物または複素環式化合物のいずれであってもよい。

【0043】

脂肪族エポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、3,4-エポキシブタノール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エポキシ当量が200または400のもの）、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステルおよびジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0044】

脂環式エポキシ化合物としては、1-メチル-1,4-エポキシシクロヘプタン、2,3-エポキシシクロペンタノン、3,4-エポキシシクロオクテン、2,3-エポキシノルボルナン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-1,3-ジオキソラン、4,5-エポキシ-1-p-ベンゼン、1,2-エポキシ-4-p-ベンゼン、1-(グリシジルオキシメチル)-3,4-エポキシシクロヘキサン、2,3-エポキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンおよびビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどが挙げられる。

【0045】

芳香族、複素環およびその他のエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFジグリシジルエーテル、ならびにこれらの付加反応物などが挙げられる。

【0046】

上記のエポキシ化合物の中でも、安全性が高くかつ容易に入手できる点から、液状の脂肪族エポキシ化合物が好ましく、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが特に好ましい。

【0047】

粗製の有機リン酸エステルをエポキシ化合物で処理する際の反応条件は、特に限定されず、有機リン酸エステルやエポキシ化合物の物性や反応性などに応じて適宜選定される。但し、エポキシ基は水分と反応するので、粗製の有機リン酸エステルを予め脱水しておくのが好ましい。

例えば、気体状のエチレンオキシドを用いる場合には、粗製の有機リン酸エステルに挿入管を通してエチレンオキシドを吹き込みながら処理すればよい。

また、液体状のプロピレンオキシドを用いる場合には、粗製の有機リン酸エステルにプロピレンオキシドを滴下しながら処理するか、粗製の有機リン酸エス

ルにプロピレンオキシドを添加した後、処理すればよい。

【0048】

また、一般式 (II) の有機リン酸エステルをプロピレンオキシドまたはブチレンオキシドで処理する場合には、沸点や反応性を考慮して、処理温度は 40 ~ 160℃程度が好ましく、80 ~ 140℃程度がより好ましい。

処理温度が 40℃未満の場合には、処理時間が長くなるので好ましくない。また、処理温度が 160℃を超える場合には、有機リン酸エステルが着色したり、処理中に沸騰が激しく起こることがあるので好ましくない。

【0049】

処理時間は、通常、0.5 ~ 2 時間程度で充分である。

例えば、一般式 (II) の有機リン酸エステルをプロピレンオキシドで処理する場合には 0.5 時間程度、同じくブチレンオキシドで処理する場合には 1 時間程度である。

【0050】

エポキシ化合物の使用量は、理論的には有機リン酸エステルの酸価対応量で充分あるが、エポキシ化合物の反応性や、低沸点のエポキシ化合物を用いる場合の揮発による損失を考慮して、有機リン酸エステルの酸価対応量よりやや過剰のエポキシ化合物を用いるのが好ましい。

有機リン酸エステルとエポキシ化合物との割合は、一般に有機リン酸エステルの酸価を基準にして、1 : 1 ~ 1 : 20 (モル比) 程度が好ましく、1 : 2 ~ 1 : 5 (モル比) が特に好ましい。

【0051】

次いで、エポキシ化合物で処理した有機リン酸エステルを、弱アルカリ性水溶液の存在下で処理する（以下、「アルカリ処理」と称す）が、この処理前に処理液を水または酸性水溶液で処理するのが好ましい。

この処理により、エポキシ化合物でマスキングされた不純物中の酸成分が加水分解されて、アルカリ処理による不純物の除去効率を高めることができ、アルカリ処理でのアルカリの使用量を低減させることができる。

【0052】

この処理では水を用いるのが好ましい。また、酸性水溶液としては、塩酸およびリン酸などの水溶液が挙げられ、その濃度は0.01～1重量%程度である。

水または酸性水溶液の使用量は、粗製の有機リン酸エステルに対して0.1～5重量%程度、好ましくは0.2～2重量%である。処理回数は、通常1回で充分であるが、必要に応じて処理を繰り返してもよい。

【0053】

具体的には、処理液に水または酸性水溶液を添加して5分間～3時間程度攪拌し、必要に応じて、静置して水層と油層とを分離し、水層を除去するなどの処理を行う。

【0054】

次いで、エポキシ化合物で処理した有機リン酸エステル、またはさらに水または酸性水溶液で処理した有機リン酸エステルに、弱アルカリ性水溶液を加えて処理する。この処理により、エポキシ化合物を用いた処理においてエポキシ基でマスキングされた不純物中の酸成分が、水溶性の化合物に変換される。

【0055】

弱アルカリ性水溶液としては、有機リン酸エステルの精製を阻害しないものであれば特に限定されない。例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩、ならびに水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液が挙げられ、中でもアルカリ金属炭酸塩の水溶液が好ましく、炭酸ナトリウム水溶液が特に好ましい。

【0056】

弱アルカリ性水溶液のアルカリ化合物の使用量は、エポキシ化合物で処理する前の粗製の有機リン酸エステルの酸価に対して、0.1～50モル当量、好ましくは1～5モル当量である。

弱アルカリ性水溶液のアルカリ化合物の使用量が粗製の有機リン酸エステルの酸価に対して、0.1モル当量未満の場合には、有機リン酸エステルを十分に精製することができないので好ましくない。また、弱アルカリ性水溶液のアルカリ化合物の使用量が10モル当量を超える場合には、アルカリ分の除去が困難にな

るので好ましくない。

【0057】

弱アルカリ性水溶液の濃度は、0.01～10重量%程度、好ましくは0.1～1重量%程度であり、その使用量は、上記のアルカリ化合物の使用量から算出すれば、粗製の有機リン酸エステルに対して1～100重量%程度、好ましくは10～50重量%程度である。

【0058】

処理温度は、60～120℃、好ましくは70～95℃の範囲である。処理温度が60～120℃の範囲であれば、有機リン酸エステルが加水分解を受けず、処理系内に導入したアルカリ成分により効率的に不純物を加水分解させることができる。

【0059】

処理時間は、処理温度に応じて適宜選定される。処理温度が60～120℃の範囲であれば、0.5～2時間程度で充分であるが、処理温度が高いほど短時間で処理を完了できる。

【0060】

次いで、処理により水溶性の化合物に変換された不純物を、処理液を静置して水層として除去する。また、必要に応じてさらに水で洗浄することによって、アルカリ残分をさらに低減させることができる。この洗浄処理の具体的な操作は、前記の弱アルカリ性水溶液での処理に先立って行われる水での処理と同様である。

このようにして、最終的に耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性などに悪影響を及ぼす水溶性の不純物が除去される。

【0061】

次いで、有機リン酸エステル中に残留する水を除去する。これにより、精製された有機リン酸エステルが得られる。

水を除去する方法としては、当該分野で一般的に用いられている方法を適用することができるが、減圧下で蒸留するのが好ましい。粗製の有機リン酸エステルが固体の場合に、それを溶解させるために用いた溶媒は、この減圧下の蒸留によ

り水と共に除去される場合もあるが、該溶媒を除去するためには、有機リン酸エステルを脱水乾燥後、水蒸気蒸留を行うのが好ましい。

【0062】

また、上記の溶媒を用いない場合であっても、水を除去した後、さらに水蒸気蒸留を行うのが好ましい。これにより、水に溶解し難い低沸点の不純物（例えば、合成原料のフェノールなど）を除去することができる。

【0063】

本発明の精製方法では、弱アルカリ性水溶液を用いた処理によって、有機性の熱的に不安定な不純物を加水分解により完全に水溶性の物質に変化させることができるので、優れた精製効果が得られる。

【0064】

本発明の精製方法では、比較的低温で処理が行われるので、処理時の副反応を抑制でき、有機リン酸エステルの酸価の低減が妨げられない。

また、工業的には加熱に必要な熱エネルギーおよび昇温や冷却に必要な時間を削減できるので、経済的かつ簡便に低酸価の有機リン酸エステルを得ることができる。

【0065】

さらに、本発明の精製方法では、処理対象の有機リン酸エステルの量によっても有機リン酸エステルの酸価の低減が妨げられないので、工業規模での実施において特に有利である。

ここで「工業規模」とは、処理対象の有機リン酸エステルの量が通常の工業生産における規模であることを意味する。具体的には、有機リン酸エステルの量は500リットル以上、好ましくは1000リットル以上、より好ましくは3000リットル以上である。一方、上限は特に制限されないが、反応装置の制約などから、具体的には30000リットル以下、好ましくは20000リットル以下、より好ましくは10000リットル以下である。

【0066】

本発明の精製方法で得られる有機リン酸エステルは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニ

レンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）系樹脂、耐衝撃性スチレン系樹脂、アクリロニトリルスチレン（SAN）系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニルスルフィド系樹脂およびポリアクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂、ならびにエポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、フェノール系樹脂、ノボラック系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、メラミン系樹脂および尿素樹脂などの熱硬化性樹脂の難燃剤として用いることができる。

本発明の方法で得られる有機リン酸エステルは低酸価であるために、樹脂の成形加工の際の高い処理温度によっても分解しないので、耐熱性および耐着色性に優れた高品質の樹脂成形品が得られる。

【0067】

上記の樹脂成形品は公知の方法により得ることができる。例えば、難燃剤、樹脂および必要に応じて他の樹脂用添加剤を、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサーおよびロールなど、汎用の装置を単独または組み合わせて混合および熔融混練して樹脂組成物を得、得られた樹脂組成物を公知の成形機により板状、シート状およびフィルム状に加工することにより得られる。

【0068】

【実施例】

本発明を以下の合成例および実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0069】

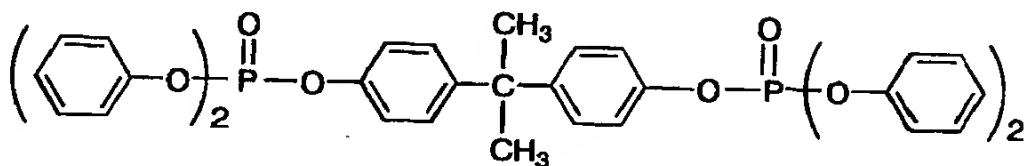
合成例

オキシ塩化リン 10907 kg とビスフェノール A 3000 kg とを、塩化マグネシウム 30 kg を触媒として常圧下で反応させ過剰のオキシ塩化リンを減圧除去後、さらにフェノール 4932 kg を加えて、理論量の塩酸が発生するまで減圧下で反応を続けた。このようにして得られた反応混合物 9000 kg にトルエン 2000 kg を加えた後、触媒を除去するために 7.7% リン酸 440 kg を加えて 85℃ で 1 時間攪拌し、続けて約 70℃ の水 2000 kg を追加して、静置分離して油層を取り出した。この油層を減圧下で脱水し、次式で表されるビ

スフェノールAビス（リン酸ジフェニル）を主成分とする粗反応生成物 1100 kg を得た。この粗反応生成物は、酸価が 1.2 で、水分 150 ppm の無色透明の粘稠な液体であった。

【0070】

【化5】



【0071】

実施例

合成例で得られた粗反応生成物 11000 kg にブチレンオキシド 85 kg （粗反応生成物とブチレンオキシドとのモル比は、粗反応生成物の酸価を基準にして 1 : 5 である）を添加し、120℃で2時間反応させた。次いでこの反応混合物を 85℃に冷却し、水 73 kg を添加して2時間攪拌した後、炭酸ナトリウム水溶液（0.8重量%）3000 kg を加えて、85℃で15分間攪拌して、静置分離した。分離後、油層を取り出し、約 70℃の水 3100 kg で洗浄を2回行った後、トルエンを除去、続いて 140℃/50 mmHg で7時間水蒸気蒸留することにより、残存フェノールを除去して精製品 8400 kg を得た。

得られた精製品の酸価は 0.014 で、その Na 含有量は 0.7 ppm であった。

【0072】

比較例

合成例と同様にして得られた粗反応生成物を、炭酸ナトリウム水溶液 3000 kg の代わりに約 70℃の水 310 kg を加えて1時間攪拌後、約 70℃の水 2000 kg を追加する以外は実施例と同様にして、精製した。

得られた精製品の酸価は 0.124 で、その Na 含有量は 0.6 ppm であった。

【0073】

実施例および比較例の結果から、本発明の方法で精製された有機リン酸エステルは、工業規模での処理であるにもかかわらず、従来の方法で精製された有機リン酸エステルに比べて、低酸価で、かつ Na 含有量も同等であることがわかる。

【 0 0 7 4 】

酸価が低いという事実は、合成原料であるリン酸や塩化物に由来する不純物が少ないことを意味するので、本発明の方法で精製された有機リン酸エステルは、有機リン酸エステル本来の物性により近く、耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性に優れている。また、Na 含有量が少ないことから、本発明の方法により精製された有機リン酸エステルには着色の問題がない。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

本発明の有機リン酸エステルの精製方法は、従来の方法における煩雑な条件設定のための操作を必要とせず、弱アルカリ性水溶液で処理するという簡単な操作で、有機リン酸エステルの耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性などの物性に悪影響を与える不純物を除去することができる。しかも、有機リン酸エステルの着色原因となるアルカリ金属化合物が用いられているにもかかわらず、処理後にアルカリ金属の残存が殆どなく、着色の問題も解消される。

また、本発明の精製方法は、処理対象の有機リン酸エステルが工業規模の量であっても充分に処理することができる。

【 0 0 7 6 】

本発明の方法で精製された有機リン酸エステルは、酸価が低く、かつ耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性に優れているので、可塑剤や難燃剤として樹脂に添加しても、樹脂の成形温度において安定であり、組成変化を生じることがない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機リン酸エステルの種類や量、ならびに処理条件などに影響されることなしに、低酸価で、かつ耐熱性、耐加水分解性および貯蔵安定性に優れた有機リン酸エステル類を安定的に得るための精製方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 粗製の有機リン酸エステルをエポキシ化合物で処理し、処理した有機リン酸エステルを弱アルカリ性水溶液で処理することにより精製されたリン酸エステルを得ることを特徴とする有機リン酸エステルの精製方法により、上記の課題を解決する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000149561]

- | | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年11月19日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 |
| 氏 名 | 大八化学工業株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 1999年 9月16日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号 |
| 氏 名 | 大八化学工業株式会社 |